

Requested Patent: JP5043633A

Title: PREPARATION OF CROSSLINKED ARTICLE ;

Abstracted Patent: JP5043633 ;

Publication Date: 1993-02-23 ;

Inventor(s): JIEEMUSU AARON RICHIIAAZU; RONARUDO RII DEIKU ;

Applicant(s): RAYCHEM CORP ;

Application Number: JP19920009105 19920122 ;

Priority Number(s): US19800212483 19801203 ;

IPC Classification: C08F2/54; C08F283/04; C08J7/00 ;

Equivalents:

CA1179442, DE3176529D, EP0055898, A3, B1, GB2088397, JP1950683C,  
JP57119911, JP6049744B ;

ABSTRACT:

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-43633

(43) 公開日 平成5年(1993)2月23日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 283/04	M Q T	7142-4 J		
2/54	M D T	7442-4 J		
C 0 8 J 7/00	3 0 5	7258-4 F		

審査請求 有 発明の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平4-9105	(71) 出願人	391008814
(62) 分割の表示	特願昭56-195491の分割		レイケム・コーポレーション
(22) 出願日	昭和56年(1981)12月3日		RAYCHEM CORPORATION
			アメリカ合衆国94025カリフォルニア州メ
			ンロ・パーク、コンステイテューション・
			ドライブ300番
(31) 優先権主張番号	2 1 2 4 8 3	(72) 発明者	ジェームス・アーロン・リチャーズ
(32) 優先日	1980年12月3日		アメリカ合衆国95014カリフォルニア、キ
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		ューパーチノ、コットンウッドドライブ
			833番
		(72) 発明者	ロナルド・リー・ディーク
			アメリカ合衆国94087カリフォルニア、サ
			ニーベイル、ルービストドライブ881番
		(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 架橋物品の製法

(57) 【要約】

【目的】 架橋ポリアミドから作られた熱回復性物品を提供する。

【構成】 融点以上で少なくとも  $2.1 \text{ kg/cm}^2$  の  $M_{100}$  値を有している放射線架橋ポリマー組成物から成る架橋物品の製法であって、(1)(a)アミド結合により相互に結合したモノマー単位から本質的に成り、モノマー単位の少なくとも75重量%が式：



[式中、pは10または11を表わす。]で示されるモノマー単位である少なくとも1種のポリアミドを実質的に100重量%の割合で含んで成る有機ポリマー成分；および(b)該ポリマー成分の不飽和放射線架橋剤を含んで成るポリマー組成物を使用した製法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点以上で少なくとも $2.1 \text{ kg/cm}^2$ の $M_{100}$ 値を有している放射線架橋ポリマー組成物から成る架橋物品の製法であって、

(1)(a)アミド結合により相互に結合したモノマー単位から本質的に成り、モノマー単位の少なくとも75重量%が式:



【式中、pは10または11を表わす。】で示されるモノマー単位である少なくとも1種のポリアミドを実質的に100重量%の割合で含んで成る有機ポリマー成分;および(b)該ポリマー成分の不飽和放射線架橋剤を含んで成るポリマー組成物を溶融成形する工程、および

(2)工程(1)で得た成形物品を放射線照射して架橋させる工程を含んで成る製法。

【請求項2】 照射を空気中で行う請求項1に記載の方法。

【請求項3】 架橋剤が、炭素、水素、酸素および窒素から選ばれた元素から成る化合物である請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 架橋剤がトリアリルイソシアヌレートもしくはトリアリルシアヌレートまたはこれらの混合物である請求項3に記載の方法。

【請求項5】 架橋剤の割合が有機ポリマー成分の重量に対して4重量%より少ない請求項1~4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 架橋剤の割合が2重量%より少ない請求項5に記載の方法。

【請求項7】 成形物品を12 Mradを越えない線量で照射する請求項1~6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 成形物品を8 Mradを越えない線量で照射する請求項7に記載の方法。

【請求項9】 融点以上で少なくとも $2.1 \text{ kg/cm}^2$ の $M_{100}$ 値を有している放射線架橋ポリマー組成物から成る熱回復性物品の製法であって、(1)(a)アミド結合により相互に結合したモノマー単位から本質的に成り、モノマー単位の少なくとも75重量%が式:



【式中、pは10または11を表わす。】で示されるモノマー単位である少なくとも1種のポリアミドを実質的に100重量%の割合で含んで成る有機ポリマー成分;および(b)該ポリマー成分の不飽和放射線架橋剤を含んで成るポリマー組成物を溶融成形する工程、

(2)工程(1)で得た成形物品を放射線照射して架橋させる工程、

(3)架橋物品をその融点以上に加熱する工程、

(4)物品を融点以上の温度にある間に変形する工程、および

(5)物品を変形状態にある間に冷却する工程を含んで成り、これにより熱回復性物品を製造する熱回復性物品の

製法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、架橋物品の製法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリアミドを架橋する為、あるいはポリアミドにモノマーをグラフト重合させる為に放射線を用いようとする試みが数多くなされている。たとえば、米国特許第2,858,259号、同第2,965,553号ならびに同第3,681,216号および英国特許第1,184,599号が参照される。しかし、既知の方法は重大な欠点、たとえば適当な架橋が行えない、ポリアミドの過度の分解が起こる、あるいは実用的な加工技術ではないなどの欠点を有している。その結果、これまで架橋ポリアミドから作られた熱回復性物品は提供されていない。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリウンデカノアミドおよびポリドデカノアミド(以下、それぞれナイロン-11およびナイロン-12という。)、ならびにナイロン-11およびナイロン-12を本質的な割合で含むコポリマーおよびポリマーブレンドは、不飽和放射線架橋剤の存在下に電離線照射することにより容易に架橋することができ、この架橋物から非常に有用な熱収縮性物品を製造することができることを見出した。架橋は空気中で行うことができ、少量の架橋剤および低照射線量の採用で優れた結果を得ることができる。

【0004】1つの要旨によれば、本発明は、融点以上で少なくとも $2.1 \text{ kg/cm}^2$ の $M_{100}$ 値を有している放射線架橋ポリマー組成物から成る架橋物品の製法であって、

(1)(a)アミド結合により相互に結合したモノマー単位から本質的に成り、モノマー単位の少なくとも75重量%が式:



【式中、pは10または11を表わす。】で示されるモノマー単位である少なくとも1種のポリアミドを実質的に100重量%の割合で含んで成る有機ポリマー成分;および(b)該ポリマー成分の不飽和放射線架橋剤を含んで成るポリマー組成物を溶融成形する工程、および

(2)工程(1)で得た成形物品を放射線照射して架橋させる工程を含んで成る製法を提供する。

【0005】別の要旨によれば、本発明は、前記工程(1)および(2)に加えて、さらに(3)架橋物品をその融点以上に加熱する工程、(4)物品を融点以上の温度にある間に変形する工程、および(5)変形状態にある間に物品を冷却する工程を含み、これにより熱回復性物品を製造する方法を提供する。

【0006】本発明によれば、(a)不飽和放射線架橋

剤の存在下に放射線により架橋され、(b) その融点以上で少なくとも  $2.1 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは  $2.1 \sim 10.5 \text{ kg/cm}^2$ 、特に  $2.6 \sim 4.2 \text{ kg/cm}^2$  の  $M_{100}$  値を有し、(c) アミド結合により相互に結合したモノマー単位から本質的に成り、モノマー単位の少なくとも75重量%

式： $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}-$

(式中、pは10または11を表す。)で示されるモノマー単位である少なくとも一種のポリアミドをほぼ100重量%の割合で含んでなる架橋有機ポリマー成分を含んで成る放射線架橋ポリマー組成物から成る物品、特に熱回復性物品が得られる。

【0007】本発明で用いる有機ポリマー成分は、実質的に全モノマー単位がアミド結合で相互に結合している1種またはそれ以上のポリアミドを実質的に100% (重量%。以下、明細書を通じ同様。)含んで成る。従って該成分は少量の1種またはそれ以上の他の混和するポリマー、たとえばポリエチレンを含んでいてもよいが、好ましくは含まない。ポリアミドは、該成分に対して少なくとも75%のナイロン-11および/またはナイロン-12単位、すなわち式：

$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-\text{CO}-$

(式中、pは10または11を表す。)で示される単位を含む。これら単位は、ホモポリマーまたはコポリマーの一部として、あるいは両者として存在してよい。従って、ポリマー成分は25~100%、好ましくは75~100%のナイロン-11またはナイロン-12もしくは両方および0~75%、好ましくは0~25%の他のポリアミド、好ましくはナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,9、ナイロン-6,10またはナイロン-6,12もしくはこれらの2種またはそれ以上を含むことができる。

【0008】本発明で用いる架橋剤は、通常、炭素、水素、酸素および窒素から選ばれた元素から成る。架橋剤は、例えば、イギリス国特許第1,184,599号の第2頁第64~75行に記載された不飽和化合物、アメリカ合衆国特許第2,965,553号の第2欄第36~57行に記載されたイミド、アミドおよびトリアジン、アメリカ合衆国特許第3,711,389号に記載されたホスファゼン、アメリカ合衆国特許第4,291,142号に記載されたエチレン性不飽和化合物などであってよい。好ましい架橋剤はトリアリルイソシアヌレートであり、該化合物は少量で用いられ、かつ低照射線量であっても非常に良好な結果を与えることが見いだされた。トリアリルイソシアヌレートも非常に有用であって、特にイソシアヌレートへの異性化が生じる様な条件で用いられる場合有用である。架橋剤は混合物として用いることもできる。架橋剤の使用量は、ポリマー成分に対して、好ましくは4%以下、たとえば0.1~4%、特に2%以下、たとえば0.1~2%、就中約1%、たとえば0.3

~1.25%である。

【0009】ポリマー組成物は、ポリマー成分および架橋剤 (または放射線照射架橋後のその残物)に加えて他の成分を含んでいてよい。たとえば、該組成物は有機および/または無機難燃剤、充填材、加工助剤および酸化防止剤を含んでいてよい。これら添加剤の使用量は、たとえば組成物の60%に達してもよく、通常10~40%までである。架橋を禁止し、過剰の架橋剤および/または高照射線量を用いることを必要とする過剰の酸化剤および他の添加剤の使用は避ける様に注意しなければならない。本発明の他の驚くべき特徴は、酸化防止剤が比較的多量、たとえば組成物の1~3%含まれていても組成物を有効に架橋できることである。

【0010】本発明において難燃剤として有用な化合物にはハロゲン含有系およびハロゲン無含有系の両方が包含される。一態様では、組成物は15~35%、たとえば約25%のハロゲン化、好ましくは臭素化有機難燃剤および5~15%、たとえば約10%のこれの無機相乗剤、好ましくは三酸化アンチモン、さらに要すれば他の難燃剤を含有する。他の態様では、組成物は実質的にハロゲンを含まず、有効量の非ハロゲン化難燃剤、たとえば下記の中の1種またはそれ以上を含有する：

【0011】(a) 陰イオンが酸素を含み、陽イオンが周期表第IIa族の金属である粒状塩、たとえば塩基性炭酸マグネシウム、タルクまたはクレー；

(b) 陰イオンがホウ素および酸素を含み、陽イオンが周期表第IIb族の金属である粒状塩、たとえばホウ酸亜鉛；

(c) 周期表第IV族または第V族の元素の粒状化合物、たとえば三酸化アンチモン；および

(d) 遷移金属の粒状硫化物、たとえば硫化亜鉛。

【0012】最大12Mrad、通常これ以下、たとえば最大8Mradまたは最大6Mradの照射線量を用いて優れた結果が得られることが見いだされた。特定の架橋度を達成する為に、必要な照射線量は存在する架橋剤の種類および量に従って変える。架橋剤および照射線量は、架橋物品が、その融点以上で少なくとも  $2.1 \text{ kg/cm}^2$ 、一般に  $2.1 \sim 10.5 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは  $2.6 \sim 4.2 \text{ kg/cm}^2$  の  $M_{100}$  値、および/またはその融点以上で少なくとも  $5.6 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは  $5.6 \sim 17.5 \text{ kg/cm}^2$  の  $E_{30}$  値を有する様に選択する。ここで用いる  $M_{100}$  値および  $E_{30}$  値は、物品の融点以上の高温、すなわち溶融が完了した後、かつ、もし物品が熱回復性であるならば拘束なしに熱回復された後に行われる延伸試験により測定される。

【0013】この試験において、クロスヘッド速度5.1cm (2インチ) /分、ジョー間隔4.8cm (1.9インチ) およびチャート速度12.7cm (5インチ) /分において、インストロン (Instron) 試験機により、架橋物品試料を30%および100%延伸するのに要する応

5

力を測定する。試料は、通常、架橋物品から切り出された幅0.6または1.27cm(0.25または0.5インチ)のストリップであり、まず上端が締めつけられ、高温で平衡にされ、次いで下端が締めつけられる。試料を30%および100%延伸するのに要する力が記録される。E<sub>30</sub>およびM<sub>100</sub>値は次式で算出する:

【0014】

【数1】

$$E_{30} = \frac{30\% \text{延伸時の力}}{\text{試料の初期断面積}} \times \frac{1.30}{0.30}$$

$$M_{100} = \frac{100\% \text{延伸時の力}}{\text{試料の初期断面積}}$$

【0015】本発明の架橋により製造された物品は、当該技術分野で周知の方法により熱回復物品に容易に変換することができる。本発明の好ましい回復性物品は、中空の熱収縮性物品、たとえばチューブである。このような物品は、その内表面の少なくとも一部に、物品の回復温度で流動する被覆、たとえば、架橋されていないまたは回復温度での流動を妨げない程度にのみ架橋されたナイロン-12の被覆を有してよい。

【0016】次に実施例を示し、本発明を説明する。各実施例は第1~5表にまとめて示してあるが、実施例1、2および16は比較例であって、本発明の範囲には含まれない。

【0017】各実施例において、表に示す成分を表に示す割合(重量部)でZSK押出機により混合し、水浴中に押し出し、ペレットに切断した。乾燥後、ペレットを、実施例1~23では2100kg/cm<sup>2</sup>(30000psi)の圧および200℃の温度の加熱プレスによりスラブ(15.2×15.2×0.0635cm(6.0×6.0×0.025インチ))に溶融成形し、実施例24~36ではシングルスクリュー押出機により内径0.32cm(0.125インチ)および肉厚0.056cm(0.022インチ)のチューブに溶融成形した。次いで、成形物品を高エネルギー電子線により表に示す照射線量で放射線照射した。架橋製品について表に示す性質を測定した。実施例24~26で製造した架橋チューブはグリセリン浴中で内径0.635cm(0.25インチ)に拡張して熱収縮性チューブに変換した。

【0018】実施例1~15および20~26で用いたナイロン-11は、商品名BESNOとしてRilson Corporationから市販されている製品であり、実質的に純粋なポリウンデカノアミドであると考えられる。実施例27および28で用いた可塑化ナイロン-11は、商品名BESNO-P40としてRilson Corporationから市販されている製品であり、可塑化ポリウンデカノアミドである。実施例29~36で用いた安定化ナイロン-

6

11は、商品名BESNO-TLとしてRilson Corporationから市販されている製品であり、光および熱安定化されたポリウンデカノアミドである。実施例16~19で用いたナイロン-12は、商品名L-2101としてHulsから市販されている製品であり、実質的に純粋なポリドデカノアミドであると考えられる。

【0019】実施例37~39で用いた酸化防止剤、Cyanox 1212は、American Cyanamidから市販されており、ジステアрилチオージプロピオネートおよびジラウリルチオージプロピオネートの混合物と考えられる。実施例37で用いた酸化防止剤、Goodrite 3114は、B. F. Goodrichから市販されており、トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレートである。実施例38で用いた酸化防止剤、Goodrite 3125は、B. F. Goodrichから市販されており、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキソ皮酸の1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-S-トリアジン-2,4,6-(1H, 3H, 5H-トリオン)トリエステルである。実施例39で用いた酸化防止剤、Irganox 1010は、Ciba-Geigyから市販されており、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンである。

【0020】

【表1】

(5)

特開平5-43633

8

\*【0021】  
【表2】

10

20

30

\*

第1表

実施例	1(c)	2(c)	3	4	5	6	7	8
ナイロン-11	99	100	99	99	99	99	99	98
トリアリルソシアレート	1	-	1	1	1	1	1	2
トリアリルソシアレート	-	-	-	-	-	-	-	-
照射線量(Mrad)	0	10	0.5	1	2	4	10	0.5
200℃でのM <sub>100</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	溶融	溶融	5.0	9.1	10.7	10.4	11.0	5.5

第1表(続き)

実施例	9	10	11	12	13	14	15
ナイロン-11	98	98	98	96	99	98	96
トリアリルソシアレート	2	2	2	4	-	-	-
トリアリルソシアレート	-	-	-	-	1	2	4
照射線量(Mrad)	1	2	10	10	10	10	10
200℃でのM <sub>100</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	8.2	9.6	10.9	25.3	3.2	9.8	9.8

【0022】

【表3】

第2表

実施例	16(c)	17	18	19
ナイロン-12	100	99	98	96
トリアリルイソシアレート	0	1	2	4
照射線量(Mrad)	10	10	10	10
200℃での M <sub>100</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	熔融	9.1	14.9	28.4

【0023】

【表4】

第3表

実施例	20	21	22	23
ナイロン-11	80	82	82	82
三酸化アンチモン	5	5	5	5
炭酸マグネシウム	7	—	—	—
ホウ酸亜鉛	5	—	—	—
臭素含有有機難燃剤	—	10	10	10
トリアリルイソシアレート	3	3	3	3
照射線量(Mrad)	10	10	10	10
200℃での M <sub>100</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	13.5	11.7	11.7	11.4
酸素指数	23	24.5	22	25

【0024】

【表5】

第4表

実施例	24	25	26	27	28	29	30
ナイロン-11	97	97	97	—	—	—	—
可塑化ナイロン-11	—	—	—	98	98	—	—
安定化ナイロン-11	—	—	—	—	—	97	97
トリアリルイソシアレート	3+	3+	3+	2	2	3+	3+
照射線量(Mrad)	6	1.8	0.64	3.5	10.8	8	3.2
200℃でのE <sub>30</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	31.9	26.0	15.8	5.5	5.3	20.8	14.4
200℃でのM <sub>100</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	—	13.2	8.5	3.4	2.4	10.2	7.6

【0025】

【表6】

第4表(続き)

実施例	31	32	33	34	35	36
ナイロン-11	—	—	—	—	—	—
可塑化ナイロン-11	—	—	—	—	—	—
安定化ナイロン-11	97	97	98	98	98	99
トリアリルイソシアレート	3+	3+	2	2	2	1
照射線量(Mrad)	2.0	1.8	2.3	1.6	3.5	6.7
200℃でのE <sub>30</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	10.1	9.9	11.9	9.1	14.4	7.6
200℃でのM <sub>100</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	5.3	5.3	—	—	—	3.2

【0026】

【表7】

第5表

実施例		37	38	39
安定化ナイロン-11		95.5	95.5	95.5
トリアリルイソシアレート		3	3	3
酸化防止剤	Cyanox 1212	0.5	0.5	0.5
	Goodrite 3114	1	—	—
	Goodrite 3125	—	1	—
	Irganox 1010	—	—	1
照射線量(Mrad)		18	18	18
200℃におけるM <sub>100</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )		7.1	19.5	8.5